



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.78 (P. 212292)

Pierwszeństwo: 30.12.77 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 05.11.79

Opis patentowy opublikowano: 23.02.1983

Int. Cl.³ B01J 13/02
A01N 17/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Philagro, Lyon (Francja)

Sposób kapsułkowania substancji ciekłych przez polikondensację na granicy faz

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób kapsułkowania substancji ciekłych przez polikondensację na granicy faz.

Kapsułkowanie substancji ciekłych przez polikondensację na granicy faz zostało wynalezione już dawno. Zasada tej metody polega na doprowadzeniu do zetknięcia się fazy składającej się z cieczy kapsułkowej i jednego reaktywnego składnika polikondensacji z fazą drugą nie mieszającą się z fazą pierwszą i zawierającą drugi składnik polikondensacji, zdolny do reakcji z reaktywnym składnikiem pierwszym, w wyniku której tworzy się polikondensat. Z chwilą zetknięcia się obu faz oba składniki reagują ze sobą na granicy faz i tworzą przez polikondensację osłonkę polimeryczną wokół kropeł substancji ciekłych. Otrzymane kapsułki można następnie przemyć i wysuszyć przed ich dalszym użytkowaniem. Najczęściej fazą rozproszoną jest faza organiczna zaś fazą rozpraszającą, służącą jako środowisko dyspersji, jest faza wodna. Innymi słowy, reakcja przebiega w dyspersji typu „olej w wodzie”.

Polimerem tworzącym osłonkę otrzymanych kapsułek może być poli/sulfon/amid, poliester, polieter, poliuretan lub polimocznik lub też kopolimer składający się z co najmniej dwóch rodzajów merów typu estru, eteru, sulfonamidu, uretanu lub mocznika. Składniki reakcji, służące do wytworzenia powyższych polimerów lub kopoly-

2

merów muszą być co najmniej dwufunkcyjne. Obecność grup funkcyjnych powyżej dwóch powoduje sieciowanie się łańcuchów polimerów między sobą.

5 Proponowano różne, odrębne sposoby wdrożenia tej ogólnej metody. Jeden z nich polega na jednoczesnym prowadzeniu procesu dyspergowania i reakcji polikondensacji. W tym przypadku przygotowuje się najpierw fazę organiczną zawierającą kapsułkowaną substancję, ewentualnie z dodatkiem rozpuszczalnika, oraz reaktywny składnik hydrofobowy, po czym dysperguje się tę fazę w fazie wodnej zawierającej reaktywny składnik hydrofilny. Reakcja przebiega w tym przypadku w momencie dyspergowania. Jednocześnie obu zjawisk jest niekorzystna z uwagi na tworzenie się kapsułek o zbyt zróżnicowanych wymiarach.

10 W celu zapobieżenia tej niedogodności stosuje się inny sposób, polegający na dokonaniu operacji w dwóch etapach, rozdzielając proces dyspergowania od właściwej reakcji polikondensacji. Inaczej mówiąc, najpierw dysperguje się w wodzie opisaną wyżej fazę organiczną a następnie do-
15 daje do dyspersji składnik hydrofilny.

20 Znany jest również sposób kapsułkowania przez polikondensację na granicy faz z wytworzeniem osłonki polimocznikowej, który to sposób polega w pierwszym etapie na zdyspergowaniu w wodzie
25 30 fazy organicznej zawierającej substancję kapsuł-

kowaną i co najmniej jeden poliizocyjanian, a następnie na pobudzeniu, w drugim etapie, reakcji przekształcenia przez hydrolizę części grup funkcyjnych jednego lub większej ilości poliizocyjanianów w grupy funkcyjne aminowe, które reagują natychmiast z pozostałymi poliizocyjanianami z utworzeniem polimocznika.

Sposób ten jest niewygodny z tego względu, że opiera się on na bardzo powolnej reakcji poliizocyjanianów z wodą wskutek czego wymaga zapewnienia wielu innych, dodatkowych warunków /temperatura, katalizator/ komplikujących wdrożenie tego sposobu.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3577515 przedstawiono sposób kapsułkowania substancji ciekłych przez międzyfazową kondensację z utworzeniem produktów pośrednich w postaci polikondensatu takiego jak poliamid, polisulfonamid, poliester, poliuretan i polimocznik. Najpierw przez potrząsanie następuje zdyspergowanie ciekłej fazy, złożonej z cieczy kapsułkowanej i jednego z wyżej wymienionych produktów, a następnie wprowadza się drugi składnik, zdolny do reakcji z pierwszym składnikiem. Oba składniki reagują na granicy faz, tworząc wokół kropelek ciekłych substancji osłonkę polimeryczną.

Dyspergowanie w fazie wodnej a następnie uwalnianie aminy odbywa się w środowisku obojętnym.

W sposobie według wynalazku reakcja zachodzi w kwaśnym środowisku.

W przypadku poliamidu i polimocznika, w sposobie według opisu amerykańskiego, następuje przekształcenie grupy COCl w grupę COOH , która jest mniej reaktywna z grupą aminową. Wskutek tego wydajność polikondensacji jest mniejsza i daje gorszy efekt kapsułkowania.

Natomiast kwaśne środowisko w sposobie według wynalazku zapobiega hydrolizie COCl do grupy COOH , dzięki czemu polikondensacja przebiega z większą wydajnością i lepszą jakością.

Technika kapsułkowania substancji przez polikondensację na granicy faz znalazła zastosowanie w bardzo wielu dziedzinach, na przykład w wytwórstwie atramentów, barwników, farb, pachnidel, produktów żywnościowych, produktów farmaceutycznych i środków ochrony roślin.

W tej ostatniej dziedzinie technika ta przyjęła się szczególnie dlatego, gdyż pozwala otrzymać kompozycje, z których substancje czynne /owadobójcze, chwastobójcze, grzybobójcze/ wydzielają się w sposób kontrolowany /poprzez osłonkę polimeryczną/, co umożliwia zmniejszenie ich ilości, obniżenie ich toksyczności w trakcie posługiwania się nimi i na samych uprawach. Ponadto w porównaniu z innymi kompozycjami zawierającymi substancje czynne i polimery otrzymane tym sposobem kompozycje mają tę zaletę, że zużywają o wiele mniejszą ilość polimerów powodując przez to mniejsze zanieczyszczenie środowiska traktowanych nimi upraw.

Korzyści wynikające z tych zastosowań czynią koniecznym ulepszenie dotychczasowych sposobów kapsułkowania.

Celem niniejszego wynalazku jest więc podanie sposobu pozbawionego wad sposobów dotychczasowych.

Według wynalazku sposób kapsułkowania ciekłych substancji hydrofobowych przez polikondensację na granicy faz polega, w pierwszym etapie, na zdyspergowaniu w fazie wodnej fazy organicznej zawierającej kapsułkowaną substancję hydrofobową i co najmniej jeden wielofunkcyjny, reaktywny składnik hydrofobowy o dwu do trzech grupach funkcyjnych karbonylowych lub sulfonylowych takich jak COCl , SO_2Cl lub izocyjanian, a następnie na sprowokowaniu, w drugim etapie, polikondensacji reaktywnego składnika hydrofobowego z co najmniej jedną polifunkcyjną aminą zawierającą dwie lub trzy grupy funkcyjne jako reaktywnym składnikiem hydrofilnym, który to sposób charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie zawarta w fazie wodnej wielofunkcyjną aminę, w której przez przekształcenie jej w sól funkcyjną grupę aminową czyni się niereaktywną, po czym, w drugim etapie, wywołuje się polikondensację, uwalniając funkcyjną grupę aminową przez dodatek do fazy wodnej równoważnej ilości zasady mocniejszej niż amina.

W rozumieniu niniejszego wynalazku „substancję” kapsułkowaną stanowi związek ciekły lub stały, istotnie hydrofobowy, to znaczy praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i obojętny w stosunku do reaktywnego składnika hydrofobowego. Jeśli substancja ta jest sama w sobie ciekła można ją stosować w sposobie według wynalazku bezpośrednio lub w postaci roztworu lub dyspersji. Jeśli jest ona stała należy ją uprzednio rozpuścić lub zdyspergować w rozpuszczalniku organicznym. Tak więc, w celu wdrożenia sposobu według wynalazku substancja kapsułkowana będzie zawsze w postaci ciekłej, dlatego też w tym sensie określać się ją będzie dalej „substancja ciekła”. Każda substancja, odpowiadająca powyższym warunkom, nadaje się do realizacji sposobu według wynalazku zależnie od jej ostatecznego zastosowania, na przykład jako barwnik, atrament, produkt farmaceutyczny lub spożywczy, farba, środek kosmetyczny, klej, katalizator, środek zwilżający, ogniuoodporniający lub przeciwutleniający a w szczególności jako substancja czynna środków ochrony roślin, takich jak środki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze oraz regulatory wzrostu.

Szczególnie interesujące wyniki uzyskano ze środkami owadobójczymi, jak metylo-p-tion i S-chlorometylo-0,0-dwuetylofosforotiolotionian oraz ze środkiem chwastobójczym jak N-/p-izopropylo-fenyl-/N,N'-dwumetylomocznik. Jako rozpuszczalniki służące do przeprowadzenia substancji w postać ciekłą, roztworu lub dyspersji można wymienić hydrofobowe rozpuszczalniki organiczne, alifatyczne lub aromatyczne, jak na przykład cykloheksan, czterochloroetylen, ksylen, czterochlorek węgla, chloroform i 1,2-dwuchloroetan.

Hydrofobowe składniki reaktywne stosowane w sposobie według wynalazku są co najmniej dwufunkcyjne dla umożliwienia reakcji polikonden-

sacji. Ponadto jako grupy funkcyjne należy tu rozumieć grupę karbonylową o wzorze 1 lub sulfonylową o wzorze 2.

W praktyce, z uwagi na to, że powinny one reagować z grupami aminowymi, grupami funkcyjnymi są odpowiednio grupy o wzorze 3 i 4, charakterystyczne odpowiednio dla chlorków kwasów karboksylowych i sulfonowych oraz grupy o wzorze —N=C=O , charakterystyczne dla izocyjanianów.

Tak więc w pierwszym przypadku otrzymuje się poli/sulfon/amid, w drugim zaś polimocznik. W sposobie według wynalazku można użyć jednocześnie dwóch różnych rodzajów reaktywnych składników hydrofobowych, na przykład wielofunkcyjnego chlorku kwasowego z wielofunkcyjnym izocyjanianem. Otrzymuje się wtedy polikondensat mieszany, zwany poli/sulfon/amido-mocznik. Natomiast reaktywnymi składnikami hydrofilowymi są aminy pierwszo- lub drugorzędowe, co najmniej dwufunkcyjne, korzystnie dwu- lub trójfunkcyjne.

Ogólnie biorąc wskaźnik usieciowania polikondensatów jest tym większy im więcej grup funkcyjnych zawierają reaktywne składniki hydrofobowe i hydrofilne. Za wskaźnik usieciowania uważa się połowę sumy średniej funkcyjności reaktywnych składników hydrofilnych i hydrofobowych. W praktyce czynnikiem wpływającym na stopień usieciowania polimeru tworzącego osłonkę kapsułek jest przeważnie liczba grup funkcyjnych chlorków kwasowych a w szczególności grup izocyjanianowych i aminowych. Od stopnia usieciowania zależy w dużej mierze szybkość uwalniania się substancji kapsułkowanej.

Chlorkami kwasów polifunkcyjnych, stosowanymi w sposobie według wynalazku są głównie chlorki alifatycznych kwasów karboksylowych, nasyconych lub nienasyconych, lub kwasów aromatycznych mogących zawierać od 2 do 36 atomów węgla. Spośród kwasów alifatycznych zaleca się stosować kwasy liniowe. Jako przykład kwasów dwukarboksylowych można wymienić spośród kwasów alifatycznych kwas szczawowy, bursztynowy, adypinowy, azelainowy, sebacynowy, undekanowy oraz dimery kwasów (dimer kwasu linolowego), zaś z kwasów aromatycznych kwas tereftalowy. Jako przykład kwasów trójkarboksylowych można podać kwas trójmезynowy i cytrynowy.

W sposobie według wynalazku można również stosować jako reaktywne składniki hydrofobowe chlorki kwasów sulfonowych, jak na przykład kwasu benzeno-1,3-dwusulfonowego i benzeno-1,3,5-trójsulfonowego.

Polifunkcyjnymi izocyjanianami organicznymi, stosowanymi według wynalazku jako reaktywne składniki hydrofobowe, są izocyjaniany aromatyczne, w szczególności dwu- i trójizocyjaniany aromatyczne, następnie dwuizocyjaniany alifatyczne, w szczególności dwuizocyjaniany alifatyczne liniowe o wysokim ciężarze cząsteczkowym oraz prepolimery zakończone grupami izocyjanianowymi, otrzymywane przez reakcję poliestrów, poli-

eterów i poliestroeterów zakończonych grupami hydroksylowymi, o ciężarze cząsteczkowym 500—4000 lub mieszanin tych polimerów z wielofunkcyjnymi izocyjanianami.

Jako przykłady można podać 1-chloro-2,4-dwuiizocyjaniano-benzen, 4,4'-dwuiizocyjaniano-dwufenylometan, 1,6-dwuiizocyjaniano-heksan, dwuiizocyjaniano-naftalen a w szczególności 2,4- lub 2,6-dwuiizocyjaniano-toluen lub mieszaninę o składzie 60—80% izomeru, 2,4 i 40—20% izomeru 2,6, jak też polimetyleno-polifenylizocyjanian.

Powyższe poliizocyjaniany organiczne można stosować bądź indywidualnie bądź w mieszaninie. Tak na przykład mieszanina polimetyleno-polifenylizocyjanianu i toluenodwuiizocyjanianu /80% izomeru 2,4 i 20% izomeru 2,6/ pozwala otrzymać kapsułki o osłonkach odznaczających się dobrymi właściwościami pod względem regulacji szybkości uwalniania się kapsułkowanych substancji.

Ilość reaktywnego /-nych/ składnika /-ów/ hydrofobowego /-nych/ stosowana w sposobie według wynalazku określa udział osłonki w masie kapsułki. W praktyce określa się ten udział na 5 do 50% wagowych substancji organicznej. W rzeczywistości 5%-owy udział osłonki w stosunku do masy otrzymanych kapsułek nie zapewnia dostatecznych własności mechanicznych, zaś powyżej 50% udział polimeru przestaje być ekonomiczny i w większości przypadków nie daje korzyści w zastosowaniach technicznych.

Jako aminy wielofunkcyjne stosowane jako reaktywne składniki hydrofilne w sposobie według wynalazku można podać w szczególności dwufunkcyjne aminy alifatyczne i aromatyczne, jak na przykład szczególnie zalecana etylenodwuamina, lecz również i fenilenodwuaminy, toluenodwuaminy, sześciometylenodwuamina i piperazyne, jak też aminy o funkcyjności więcej niż dwa, jak w szczególności dwuetylenotrójamina, bis-/sześciometyleno/-trójamina, 1,3,5-trójamino-benzen, 2,4,6-trójamintoluen itd.

W celu przeprowadzenia kapsułkowania sposobem według wynalazku przygotowuje się najpierw oddzielnie obie nie mieszące się z sobą fazy. Fazę organiczną otrzymuje się przez zmieszanie ciekłej substancji kapsułkowanej z jednym lub większą ilością reaktywnych składników hydrofobowych w podanych wyżej proporcjach. Mieszaninę tę przyrządza się przez rozpuszczenie jeśli substancja ciekła jest jednorodna bez lub z dodatkiem rozpuszczalnika, lub przez zdyspergowanie, jeśli substancja ciekła stanowi sama w sobie dyspersję lub zawiesinę w rozpuszczalniku organicznym.

Fazę wodną przyrządza się przez rozpuszczenie w wodzie soli uprzednio otrzymanej przez przekształcenie w sól wielofunkcyjnej aminy za pomocą mocnego kwasu mineralnego, takiego jak kwas chlorowodorowy, w szczególności chlorowodorowy, kwas nadchlorowodorowy lub kwasu organicznego, w szczególności kwasu octowego, kwasu metanosulfonowego, kwasu benzenosulfonowego lub kwasu p-toluenosulfonowego. Tak

otrzymany roztwór jest na ogół kwaśny a kwasowość soli aminowej jest funkcją kwasowości kwasu służącego do wytworzenia soli i zasadowości aminy. Do fazy wodnej można również dodać środków powierzchniowo czynnych, anionowych, kationowych lub niejonowych, powszechnie stosowanych w procesach polikondensacji na granicy faz. Jednakże w większości przypadków dodatek ich nie jest konieczny.

Natomiast często zalecany jest dodatek do fazy wodnej koloidu ochronnego bądź przed, bądź po zdyspersgowaniu. Jako nadające się do tego celu koloidy ochronne można podać poliakrylany, metylocelulozę, polialkohol winylowy, ewentualnie mniej lub więcej zestryfikowany lub zeteryfikowany, oraz poliakryloamid. Środki te dodaje się zwykle w ilości od 0,1 do 5% wagowych w stosunku do fazy wodnej. W tym przypadku właściwości tych koloidów mogą zmuszać do zastosowania również środków przeciwpieniących, w szczególności silikonowych.

Po dodaniu wszystkich składników do wody fazę wodną homogenizuje się korzystnie przez podanie jej mieszaniu. Następnie przystępuje się do pierwszego etapu kapsułkowania sposobem według wynalazku, to jest do dyspersgowania na przykład przez wlanie fazy organicznej do fazy wodnej, korzystnie przy jednoczesnym energicznym mieszanii, na przykład za pomocą mieszadła turbinowego, w celu dobrego rozdrobnienia w środowisku wodnym tworzących się kropelek oraz w celu ustalenia i uregulowania ich wymiarów. Moc mieszania reguluje się korzystnie tak, by średnica kropelek wynosiła od około 1 do 100 mikronów. Otrzymanie kropelek o większych wymiarach jest możliwe, lecz nie daje to żadnych dodatkowych korzyści.

Po wytworzeniu dyspersji zapoczątkowuje się reakcję polikondensacji przez uwolnienie jednej lub więcej amin wielofunkcyjnych dodając do środowiska dyspersyjnego zasady o mocy co najmniej równej mocy funkcji aminowej reaktywnego składnika hydrofilnego. Zasadą taką może być bądź wodorotlenek, korzystnie alkaliczny, bądź sól słabego kwasu i mocnej zasady. W praktyce stosuje się wodorotlenek sodowy, potasowy lub amonowy. Oczywiście zasadę tę należy dodawać do dyspersji w ilości w przybliżeniu stechiometrycznej.

Po zapoczątkowaniu reakcji dyspersję miesza się nadal lecz w stopniu bardziej umiarkowanym w ciągu około 1 do 5 godzin, zwykle w temperaturze od 0°C do pokojowej. Temperatury wyższe są oczywiście teoretycznie możliwe, lecz w sposób według wynalazku nie są pożądane, gdyż sprzyjają reakcjom ubocznym i stwarzają ryzyko rozkładu w pewnych przypadkach substancji kapsułkowanej.

Opisany wyżej sposób przedstawiony został jako proces periodyczny, można go jednak dostosować do procesu ciągłego w szczególności przez regulację szybkości wprowadzania składników, szybkości odbioru kapsułek i szybkości mieszania dyspersji.

Na koniec otrzymane sposobem według wynalazku kapsułki oddziela się ewentualnie w znany sposób od fazy wodnej, a następnie przemycwa do odczynu obojętnego i suszy. W tej postaci są one gotowe do użytku bądź jako talkie bądź w dyspersji lub emulsji wodnej zależnie od charakteru substancji zakapsułkowanej bądź od rodzaju zastosowania.

W celu objaśnienia istoty wynalazku podano poniższe przykłady.

Przykład I. Bezpośrednio przed użyciem przygotowuje się następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej	300 g
Poliocetanu winylu shydrolizowanego w 80% molowych	1,5 g
Oleju silikonowego, przeciwpieniącego	8 kropli
Chlorowodoru etylenodwuaminy	33,2 g
Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy	80,9 g

Mieszanina B:

0,0-dwumetylo-0-(p-nitrofenylo)-tiofosforanu (Methylparathien) w roztworze ksylenowym (80% substancji czynnej)	228 g
Polimetyleno-polifenylotizocyjanianu	33 g

Mieszanina C:

Wody destylowanej	100 g
Wodorotlenku sodowego w pastylkach	37,4 g

Do reaktora cylindrycznego pojemności 1 litra, wyposażonego w mieszadło turbinowe o dużej zdolności rozdrabniania oraz w mieszadło ramowe do mieszania umiarkowanego, załadunku się roztwór A.

Do roztworu tego mieszanego mieszadłem turbinowym wlewa się szybko roztwór organiczny B. Po upływie około 45 sekund stopień zdyspersgowania jest dostateczny, zatrzymuje się więc mieszadło turbinowe i uruchamia mieszadło ramowe. Po zatrzymaniu mieszadła turbinowego wlewa się szybko roztwór wodny wodorotlenku sodowego C.

Po 3 godzinach reakcji mikrokapsułki odsączają się i przemycwa do odczynu obojętnego.

Otrzymuje się kapsułki oznaczone symbolem C₁, zawierające Methylparathien. Średnica kapsułek wynosi od 20 do 40 mikronów, zaś wskaźnik usieciowania polimocznika tworzącego osłonkę kapsułek 2,53.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej	400 ml
Poliocetanu winylu shydrolizowanego w 88% molowych	1,5 g
Oleju silikonowego, przeciwpieniącego	8 kropli
Chlorowodoru etylenodwuaminy	43 g

Mieszanina B:

0,0-dwumetylo-0-(p-nitrofenylo)-tiofosforanu w roztworze ksylenowym (80% substancji czynnej)	164,5 g
Chloru sebacynolu	19,3 g

Mieszanina C:

Wody destylowanej	133 g
Wodorotlenku sodowego w pastylkach	32,3 g

Otrzymuje się kapsułki oznaczone symbolem C₂

o wymiarach zbliżonych do poprzednich, lecz o osłonce z poliamidu liniowego (wskaźnik usieciowania 2,0).

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej 400 g
Poliocetanu winylu shydrolizowanego w 88% molowych 1,5 g
Oleju silikonowego, przeciwpianącego 8 kropli
Chlorowodoru etylenodwuaminy 43 g

Mieszanina B:

0,0-dwumetylo-0-(p-nitrofenylo)-tiofosforanu w roztworze ksilenowym (80% substancji czynnej) 164,5 g
Polimetyleno-polifenylizocyjanianu 7,2 g
Chloroku sebacynoilu 19,3 g

Mieszanina C:

Wodorotlenku sodowego w pastylkach 32,2 g
Wody destylowanej 133 g

Otrzymuje się kapsułki oznaczone symbolem C₃ o wymiarach zbliżonych do poprzednich, lecz o osłonce z poliamidomocznika o wskaźniku usieciowania 2,07.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej 400 ml
Poliocetanu winylu shydrolizowanego w 80% molowych 1,75 g
Oleju silikonowego, przeciwpianącego 8 kropli
Chlorowodoru etylenodwuaminy 21,5 g
Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy 22,9 g

Mieszanina B:

0,0-dwumetylo-0-(p-nitrofenylo)-tiofosforanu w roztworze ksilenowym o zawartości 80% substancji czynnej 164,5 g
Polimetyleno-polifenylizocyjanianu 7,2 g
Chloroku sebacynoilu 19,3 g

Badaniu poddaje się remanencję biologiczną Methylparathionu zakapsułkowanego sposobem według wynalazku objaśnionym w przykładach I, III i IV (C₁, C₃, C₄), w porównaniu z handlowym koncentratem emulgującym się, zawierającym 400 g/l substancji czynnej.

Kapsułki stosuje się w postaci zawiesiny wodnej zawierającej 200 g/l substancji czynnej.

Za pomocą opryskiwacza traktuje się aż do obciekania rośliny fasoli w stadium dwóch liści i po zniszczeniu pączka szczytowego, zawieszoną lub emulsją wodną badanej substancji czynnej w dawkach wyrażonych w g/hl. Z roślin traktowanych pobiera się krążki liści w różnych momentach czasu, bezpośrednio po traktowaniu (J₀) a następnie kolejno po 1, 4, 8, 15, 21 i 30 dniach (J+1, J+4, J+8, J+15, J+21, J+30). Każdy krążek umieszcza się w naczynku Petriego, do którego wprowadza się po 5 gąsienic, w 3 stadium larwalnym, śmy bawełnianej (*Spodoptera littoralis*) w celu oznaczenia zdolności owadobójczych resztkowych ilości substancji czynnej. Każde naczynko Petriego utrzymuje się w ciemności w inkubatorze w temperaturze 25°C i przy wilgotności względnej 70%. Po upływie 48 godzin od zekimnięcia się z substancją czynną liczy się gąsienice martwe i żywe. Poniższa tablica podaje stopień śmiertelności dla każdego badanego preparatu w dawce 50 g/hl substancji czynnej, w funkcji czasu.

Z tablicy tej widać wyraźnie, że w warunkach doświadczenia otrzymuje się znaczne zwiększenie remanencji (aktywności całkowitej po upływie miesiąca) jak też, że kontrolny preparat handlowy jest nieaktywny nazajutrz po potraktowaniu nim roślin.

Ponadto badanie ostrej toksyczności doustnej na szczurach wykazało, że preparat kapsułkowany wykazuje wartość wskaźnika DL₅₀ około 38

Symbol preparatu	Wskaźnik usieciowania kapsulek	% śmiertelności							
		J ₀	J+1	J+2	J+4	J+8	J+15	J+21	J+30
C ₁	2,53	100	100	100	100	100	100	100	100
C ₃	2,07	100	100	70	50	40	40	40	40
C ₄	2,27	100	100	100	100	100	100	100	100
Kontrolny preparat handlowy		100	0	0	0				

Mieszanina C:

Wody destylowanej 130 ml
Wodorotlenku sodowego w pastylkach 39 g

Otrzymuje się kapsułki oznaczone symbolem C₄ o wymiarach zbliżonych do poprzednich, lecz o osłonce z poliamidomocznika o wskaźniku usieciowania 2,27.

Przykład V. Próba biologiczna.

mg/substancji czynnej/kg, to jest 7-krotnie wyższy niż preparat handlowy, wyrażony również równoważnikiem czystego Methylparathionu. Inaczej mówiąc, preparat według wynalazku jest 7 razy mniej toksyczny od preparatu kontrolnego, co jest godne uwagi.

Przykład VI. Kapsułkowanie lotnego środka owadobójczego.

Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej 433 g
 Polioctanu winylu shydrolizowanego w
 85% molowych 2 g
 Oleju silikonowego, przeciwpieniącego . 8 kropli
 Chlorowodoru etylenodwuaminy . . . 33,2 g
 Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy . . 30,9 g

Mieszanina B:

S-chlorometylo-0,0-dwuetylofosforotiotio-
 nianu (Chlormephos) 170 g
 Polimetyleno-polifenylizocyjanianu . . 33,8 g

Mieszanina C:

Wodorotlenku sodowego w pastylkach . 37,4 g
 Wody destylowanej 100 g

Po odsączeniu i przemyciu otrzymuje się mikrokapsułki w powłoczce z polimocznika o wskaźniku usieciowania 2,53. Szybkość wydzielania się z nich środka owadobójczego jest znacznie zmniejszona.

Przykład VII. Kapsułkowanie lotnego środka owadobójczego polimocznikiem.

Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej 433 ml
 Polioctanu winylu shydrolizowanego w
 85% molowych 2,00 g
 Oleju silikonowego, przeciwpieniącego . 6 kropli
 Chlorowodoru etylenodwuaminy . . . 33,2 g
 Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy . . 30,3 g

Mieszanina B:

S-chlorometylo-0,0-dwuetylofosforotiotio-
 nianu (Chlormephos) 170 g
 Toluenodwuizocyjanianu 8,8 g
 Polimetyleno-polifenylizocyjanianu . . 25 g

Mieszanina C:

9,875 N roztworu wodnego wodorotlenku
 sodowego 99 ml
 Wody destylowanej 38 ml

Po odsączeniu i przemyciu kapsułki oznaczone symbolem C₇ dysperguje się w wodzie wytwarzając zawiesinę zawierającą 30% wagowych substancji czynnej.

Przykład VIII. Kapsułkowanie lotnego środka owadobójczego poliamidomocznikiem.

Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej 451 ml
 Polioctanu winylu shydrolizowanego w
 85% molowych 1,75 g
 Oleju silikonowego, przeciwpieniącego . 6 kropli
 Chlorowodoru etylenodwuaminy . . . 21,5 g
 Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy . . 22,9 g

Mieszanina B:

S-chlorometylo-0,0-dwuetylofosforotiotio-
 nianu (Chlormephos) 165 g
 Chlorku sebacynolu 8,9 g
 Polimetyleno-polifenylizocyjanianu . . 17,6 g

Mieszanina C:

9,875 N roztworu wodnego wodorotlenku
 sodowego 73 ml

Wody destylowanej 18 ml

Po odsączeniu i przemyciu kapsułki oznaczone symbolem C₈ dysperguje się w wodzie wytwarzając zawiesinę zawierającą 30% wagowych substancji czynnej.

Przykład IX. Badaniu poddaje się remanencję biologiczną Chlormephosu zakapsułkowanego w sposób przedstawiony w przykładzie VIII w porównaniu z preparatem handlowym w postaci granulek zawierających 5% wagowych substancji czynnej.

Świeżą glebę miesza się z preparatem spryskując ją zawiesiną wodną kapsulek otrzymanych w przykładzie VIII, zaś w przypadku granulek posypując ją nimi. Mieszanę tę sporządza się tak, by dawka substancji czynnej była w obu przypadkach taka sama i wynosiła 2 kg/ha.

Mieszaną gleby napełnia się doniczki. Na powierzchni tak przygotowanej gleby umieszcza się w każdej doniczce 50 larw muchy domowej (*Musca domestica*) w wieku 4 dni. Każdą próbę powtarza się dwa razy.

Bezpośrednio po zabiegu (J₀) a następnie po upływie 30 dni (J+30) i 45 dni (J+45) przeprowadza się kontrolę licząc ilość larw martwych w porównaniu z serią kontrolną, w której umieszcza się larwy w doniczkach napełnionych glebą nie zaprawioną Chlormephosem.

W tych warunkach zaobserwowano następującą śmiertelność larw:

	J ₀	J+30	J+45
Chlormephos kapsułkowany	100	100	64
Chlormephos granulowany	100	76	16
Seria kontrolna	2	3	2

Przykład ten wskazuje wyraźnie, że Chlormephos kapsułkowany sposobem według wynalazku wykazuje działanie owadobójcze nie tylko natychmiastowe i to równie dobre jak Chlormephos granulowany, lecz również w o wiele większym stopniu działanie opóźnione, podczas gdy Chlormephos granulowany jest znany jako zapewniający już postęp pod względem przedłużonego działania substancji czynnych.

Przykład X. Badanie toksyczności względem roślin na nasionach pszenicy.

Skrawki papieru filtracyjnego umieszczone na dnie naczyniek Petriego spryskuje się 0,5 ml emulgującego się koncentratu kapsulek Chlormephosu otrzymanych w przykładzie VIII. Równolegle nakleja się przez zwilżenie granulki Chlormephosu handlowego (o zawartości 5% wagowych substancji czynnej) na papierze filtracyjnym umieszczonym na dnie naczyniek Petri. Powierzchnię skrawków papieru i wielkość stężenia stosowanej substancji aktywnej dobiera się tak, by odpowiadała dawce 10 kg/ha w zabiegach polowych.

Na tak przygotowanych skrawkach papieru u-

mieszcza się ziarna pszenicy. Naczynka Petriego zamyka się przykrywką i pozostawia się w ciemności w temperaturze pokojowej do wykiełkowania. Po upływie 3 dni ocenia się wygląd zewnętrzny kielka stosując skalę oceny od 0 do 6 (0 = żadnego działania toksycznego, 6 = całkowite zniszczenie kielka).

W tych warunkach obserwuje się, że przy dawce 10 kg/ha (kapsułki o symbolu C₈ zawierające Chlormephos nie wywierają żadnego działania toksycznego na rośliny, podczas gdy przy zastosowaniu handlowego lub granulowanego Chlormephosu kielki pszenicy ulegają całkowitemu zniszczeniu.

Przykład XI. Badania ostrej toksyczności doustnej przeprowadzone na białych szczurach szczepu IOPS OFA z Chlormephosem kapsułkowanym sposobem opisanym w przykładzie VIII i z Chlormephosem handlowym (granulki o zawartości 5% substancji czynnej) wykazały, że dla tego ostatniego wskaźnik DL₅₀ (dawka przy 50%-wej śmiertelności) wynosi 12 mg/kg, podczas gdy w tych samych warunkach dla preparatu kapsułkowanego wynosi około 1600 mg/kg. Przykład ten wskazuje na znaczny spadek toksyczności Chlormephosu po zakapsułkowaniu sposobem według wynalazku, przez co ten bardzo toksyczny środek staje się w dużej mierze bezpieczny w manipulacji.

Przykład XII. Kapsułkowanie środka chwastobójczego zdyspergowanego w ksylenu.

Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące roztwory A i C i zawieszinę B:

Roztwór A:

Wody destylowanej 400 g
Poliocetanu winylu shydrolizowanego w 88% molowych 2 g
Oleju silikonowego, przeciwpieniącego 8 kropli
Chlorowodoru etylenodwuaminy 33,2 g
Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy 30,9 g

Zawieszina B:

Ksylene 100 g
N-(p-izopropiło-fenilo)-N,N'-dwumetylomocznika (2—10 μ) (Isoproturon) 100 g
Polimetyleno-polifenyloizocyjanianu 33,8 g

Roztwór C:

Wodorotlenku sodowego w pastylkach 37,4 g
Wody destylowanej 100 ml

Po odsączeniu i przemyciu uzyskuje się 379 g zawiesziny wodnej mikrokapsulek zawierającej 24,5% wagowych N-(p-izopropiło-fenilo)-N,N'-dwumetylomocznika (Isoproturon). Ostonkę mikrokapsulek stanowi polimocznik. Średnica mikrokapsulek wynosi od 2 do 140 mikronów. Szybkość wydzielania się środka chwastobójczego w wodzie jest znacznie zmniejszona.

Przykład XIII. Kapsułkowanie środka ognioudoparniającego w roztworze ksylenowym.

Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Woda destylowana 400 g
Poliocetan winylu shydrolizowany w 88% molowych 2 g

Olej silikonowy, przeciwpieniący 8 kropli
Chlorowodorek dwuetylenotrójaminy 65,3 g
Mieszanina B:

Ksylene 132,2 g
Polimetyleno-polifenyloizocyjanian 33,3 g
Tris-(2,3-dwubromopropiło)-fosforan 132,2 g

Mieszanina C:

Wody destylowanej 133 g
Wodorotlenku sodowego w pastylkach 36,9 g

Po odsączeniu i przemyciu otrzymuje się proszek suchy w dotyku, złożony z kapsulek o średnicy od 2 do 40 mikronów i zawierający 76% wagowych środka ognioudoparniającego, resztę stanowią ślady ksylenu i polimocznik tworzący ostonkę kapsulek.

Przykład XIV. Kapsułkowanie środka przeciwozonowego w roztworze ksylenowym.

Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące mieszaniny A, B i C:

Mieszanina A:

Wody destylowanej 400 ml
Poliocetanu winylu shydrolizowanego w 88% molowych 2 g
Oleju silikonowego, przeciwpieniącego 8 kropli
Chlorowodoru dwuetylenotrójaminy 52,2 g

Mieszanina B:

Polimetyleno-polifenyloizocyjanianu 33,3 g
Ksylenu 150 g
Trójfenylofosfiny 90,1 g

Mieszanina C:

Wody destylowanej 133 g
Wodorotlenku sodowego w pastylkach 29,5 g

Po przesączeniu i przemyciu do odczynu obojętnego produkt suszy się w temperaturze 60° przy przepływie powietrza. Otrzymuje się proszek suchy w dotyku składający się z mikrokapsulek o średnicy od 2 do 25 mikronów i zawierający około 50% trójfenylofosfiny, 27% ksylenu i 23% polimocznika tworzącego ostonkę kapsulek.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób kapsułkowania ciekłych substancji hydrofobowych przez polikondensację na granicy faz, polegającą w pierwszym etapie na zdyspergowaniu w fazie wodnej fazy organicznej zawierającej kapsułkowaną ciekłą substancję hydrofobową i co najmniej jeden reaktywny, polifunkcyjny składnik hydrofobowy zawierający dwie do trzech grupy funkcyjne, karbonylowe lub sulfonilowe takie jak COCl, SO₂Cl lub izocyjanian, a następnie w drugim etapie, na wywołaniu polikondensacji reaktywnego składnika hydrofobowego z co najmniej jedną aminą wielofunkcyjną zawierającą dwie lub trzy grupy funkcyjne jako reaktywnym składnikiem hydrofilnym, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie zawartą w fazie wodnej aminę wielofunkcyjną, w której przez przekształcenie w sól funkcyjne grupy aminowe uniemożliwia się a następnie w drugim etapie wywołuje się polikondensację uwalniając funkcyjne grupy aminowe przez dodanie do fazy wodnej równo-

ważnej ilości zasady o mocy większej niż amina.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny składnik hydrofobowy stosuje się chlorek kwasu dwufunkcyjnego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako reaktywny składnik hydrofobowy stosuje się chlorek dwufunkcyjnego kwasu alifatycznego zawierającego od 2 do 36 atomów węgla.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako reaktywny składnik hydrofobowy stosuje się chlorek dwufunkcyjnego kwasu liniowego.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako reaktywny składnik hydrofobowy stosuje się chlorek kwasu sebacylowego.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako reaktywne składniki hydrofobowe stosuje się dwa różne polizocyjaniany.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywne składniki hydrofobowe stosuje się jednocześnie co najmniej jeden chlorek kwasu wielofunkcyjnego i co najmniej jeden polifunkcyjny izocyjanian.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywne składniki hydrofilne stosuje się dwie różne aminy wielofunkcyjne.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako reaktywny składnik hydrofilny stosuje się aminę alifatyczną.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

aminowe grupy funkcyjne monomeru hydrofilnego czyni się niereaktywnymi przez przekształcenie w sól za pomocą mocnego kwasu.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako kwas stosuje się kwas halogenowodorowy.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że funkcyjne grupy aminowe czyni się niereaktywnymi przez przekształcenie w sól za pomocą kwasu chlorowodorowego.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polikondensację na granicy faz wywołuje się przez dodanie zasady mineralnej.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekłą substancję hydrofobową stosuje się substancję czynną środka ochrony roślin.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako substancję czynną środka ochrony roślin stosuje się substancję o działaniu owadobójczym.

16. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako środek owadobójczy stosuje się metylo-p-tion.

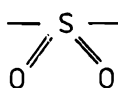
17. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako środek owadobójczy stosuje się S-chlorometylo-0,0-dwuetylofosforotiolotionian.

18. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że jako substancję czynną środka ochrony roślin stosuje się substancję o działaniu chwastobójczym.

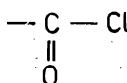
19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako środek chwastobójczy stosuje się N-/p-izopropilo-fenilo-/N,N'-dwumetylomocznik.



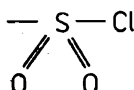
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4